

⑫ 公開特許公報(A)

平1-110567

⑤ Int. Cl.⁴

C 09 C 1/40

C 09 D 5/14

識別記号

CMC
PBC
PQE

庁内整理番号

A-8319-4J
7038-4J

④ 公開 平成1年(1989)4月27日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑬ 発明の名称 防錆顔料組成物

⑭ 特 願 昭62-268420

⑮ 出 願 昭62(1987)10月23日

⑯ 発 明 者 奥 田 雅 朗 兵庫県宝塚市仁川団地3番18-201

⑰ 出 願 人 帝国化工株式会社 大阪府大阪市大正区船町1丁目3番47号

⑱ 代 理 人 弁理士 赤岡 迪夫

明 細 書

1. 発明の名称

防錆顔料組成物

2. 特許請求の範囲

- (1) ステアリン酸系金属石けんで粒子表面を処理したリン酸アルミニウムもしくは縮合リン酸アルミニウムと、アルカリ土類金属化合物および／または亜鉛化合物よりなる防錆顔料組成物。
- (2) リン酸アルミニウムと縮合リン酸アルミニウムとを任意の割合で併用してなる特許請求の範囲第1項の防錆顔料組成物。
- (3) ステアリン酸系金属石けんが、ステアリン酸アルミニウムである特許請求の範囲第1項の防錆顔料組成物。
- (4) 亜鉛化合物が酸化亜鉛である特許請求の範囲第1項の防錆顔料組成物。
- (5) 塗料用展色材に分散せしめた特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかの防錆顔料組成物。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、新規な防錆顔料組成物に関し、特に汎用的に使用される溶剤系塗料、油性塗料に用いてすぐれた防錆効果を発揮する防錆顔料組成物に関するものである。

従来の技術

溶剤系塗料、油性塗料に用いられる防錆顔料としては、クロム系顔料（例えば、ジクロロメート、ストロンチウムクロメート等）、鉛系顔料（例えば、鉛丹、クロム酸鉛、シアナミド鉛等）、リン酸系（リン酸亜鉛、リン酸カルシウム等）、モリブデン酸系（モリブデン酸亜鉛等）、メタホウ酸バリウムなどが知られている。

発明が解決しようとする問題点

クロム系、鉛系防錆顔料などは、有害金属であるクロム、鉛を含有するために、人の健康を損なう恐れがある。また、それらに代わって毒性の少ないリン酸系、モリブデン酸系、メタホウ酸バリウム等のいわゆる、無公害防錆顔料が開発されたが、それらの防錆性については、特に持続力の点

で、なお不十分であり、改善余地の多いのが実情である。

問題を解決するための手段

本発明者らは、六価クロム等の有害金属を含まず、防錆力のすぐれた防錆顔料組成物を開発すべく、鋭意努力した結果、本発明に達成したものである。

すなわち、本発明は、水に難溶性のリン酸アルミニウム、もしくは縮合リン酸アルミニウムの表面をステアリン酸系金属石けんで処理した顔料と、アルカリ土類金属化合物および／または亜鉛化合物よりなる防錆顔料組成物に関する。

本発明の内容を詳細に説明すると、本発明の防錆顔料組成物に適用できる水に難溶性のリン酸アルミニウム、または縮合リン酸アルミニウムについては、特に限定はなく、各種樹脂塗料において防錆顔料として適用できるものであればよい。通常、 P_2O_5 として 10 g/l 以下の溶解度をもつものが好ましい。

リン酸アルミニウムは、例えば、特願昭62-

107997号の方法で製造することができ、また溶液法によっても同様のものが得られ、構造式 $AlPO_4$ を示す物質である。縮合リン酸アルミニウムとしては、トリポリリン酸二水素アルミニウム（例えば、日本特許第856,386号の方法で製造でき、示性式 $AlH_2P_3O_{10} \cdot 2H_2O$ を示す物質）およびメタリン酸アルミニウムが挙げられる。

メタリン酸アルミニウムの結晶型としては、A型、B型、C型、D型等が知られている。メタリン酸アルミニウムは、例えば、アルミニウム化合物と、リン化合物とを $P/Al = 1.1 \sim 3$ になるように反応させ、それを $100 \sim 200^\circ\text{C}$ で乾燥させた後、 $250 \sim 450^\circ\text{C}$ で焼成し、次いで $450 \sim 900^\circ\text{C}$ でさらに焼成し、粉碎することによって得られる。また、市販のトリポリリン酸二水素アルミニウムを、 $400 \sim 900^\circ\text{C}$ で焼成することによっても製造でき、示性式 $Al(PO_3)_3$ を示す物質である。

アルカリ金属化合物としては、各種炭酸塩、塩基性炭酸塩、ホウ酸塩、塩基性硫酸塩、塩基性リ

ン酸塩、ケイ酸塩、酸化物、水酸化物等の化合物が使用できる。

リン酸アルミニウム、または縮合リン酸アルミニウムの表面をステアリン酸系金属石けんで処理する主な目的は、リン酸イオンの溶出度合を適度に調節することにより、長期間、必要な防食性を付与することにある。すなわち、ステアリン酸系金属石けんの撥水機能によって、防錆顔料の過度の溶解を制御する。また防錆顔料の表面改質により、展色材との相互作用を緩和し、塗料の安定性を向上することにある。ステアリン酸系金属石けんとしては、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム等が挙げられるが、特にステアリン酸アルミニウムが好ましい。

ステアリン酸系金属石けんでリン酸アルミニウム、または縮合リン酸アルミニウムの表面を処理する方法としては、単なる乾式混合粉碎でもよいし、また、水中で湿式混合反応させた後、脱水乾燥させてもよい。

ステアリン酸系金属石けん処理リン酸アルミニウム、もしくは縮合リン酸アルミニウムと、アルカリ土類金属化合物および／または亜鉛化合物の配合割合は、 $1 : 0.1 \sim 1 : 1$ であればよく、好ましくは $1 : 0.4 \sim 1 : 0.8$ がよい。

ステアリン酸系金属石けん処理リン酸アルミニウムもしくは縮合リン酸アルミニウムと、アルカリ土類金属化合物、および／または亜鉛化合物を併用する方法は、塗料化に当たって、別々に添加することも可能であるし、あらかじめ乾式で混合しておき、塗料化の際に使用することも可能である。

本発明の防錆顔料組成物の塗料化において、用いられる展色剤は、通常の防錆顔料に使用されるものであれば差し支えなく、ボイル油、油性ワニス、アルキド樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ビニル樹脂、アクリル樹脂、フッ素樹脂、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂などの各種塗料用合成樹脂ワニス、塩化ゴム、環化ゴムなどのゴム誘導体、その他繊維

素誘導体などが単独または併用して使用できる。

作 用

本発明をさらに説明するために、以下に実施例を示すが、本発明は、これらの実施例に限定されるのではないことは勿論である。実施例中の%および部は重量基準である。

製造例 1

リン酸アルミニウム 1000 部とステアリン酸アルミニウム 30 部をあらかじめ混合しておき、この混合物をジェットミルで粉碎した。この粉碎したサンプルは、撥水性を示した。

また、この粉碎したサンプル 10 部と、酸化亜鉛 5 部とを乾式混合したものをサンプル a とした。

製造例 2

水 300 部に市販トリポリリン酸二水素アルミニウム（帝国化工製、K-フレッシュ # 100P）を 100 部投入し、 70 ± 5 ℃まで昇温した。次にステアリン酸ナトリウム 3 部、ポリ塩化アルミニウム 3 部を投入し、 70 ± 5 ℃で約 1 時間攪拌した後、ろ過し、脱水ケーキを 100 ℃で 1 夜乾

燥、粉碎後、サンプル b を得た。このサンプルは撥水性を示した。

サンプル b 10 部と塩化亜鉛 7.5 部を乾式で混合し、サンプル c を得た。また、サンプル c 10 部に市販トリポリリン酸二水素アルミニウム 6 部を乾式で混合し、サンプル d を得た。

実施例 1

a) 常乾型中油アルキド塗料

1) 樹脂

ベッコゾール 1334EL 大日本インキ化学工業製

2) 防錆顔料

イ. サンプル b

ロ. サンプル c

ハ. サンプル d

ニ. リン酸亜鉛（比較用防錆顔料）

ホ. ジンクロメート ZPC（比較用防錆顔料）

ヘ. メタホウ酸バリウム（比較用防錆顔料）

ト. モリブデン酸亜鉛（比較用防錆顔料）

3) 塗料配合

6) 結果

防 錆 顔 料	サ ビ	フ ク レ
サンプル b	△	△
サンプル c	◎	◎
サンプル d	◎	◎
リン酸亜鉛	△	△
ジンクロメート ZPC	○	○
メタホウ酸バリウム	×	○
モリブデン酸亜鉛	△	△

良 ◎ > ○ > △ > × 不良

防錆顔料	5.6
沈降性硫酸バリウム	10.0
タルク SS	14.8
オーカー	5.6
ベッコゾール 1334 EL (NV50%)	40.0 (20.0)
24%ナフテン酸鉛／ 6%ナフテン酸コバルト	1.0
ディスパロン 501	0.3
ディスパロン 4200-20	1.0
塗料シンナー	12.0
合 計	100.0

P/V = 1.8 防錆顔料濃度 1% (塗料中)

4) 塗装

塗装法	バーコーター塗装
膜 厚	30 μm
被塗板	脱脂処理軟鋼板
乾燥条件	室温 1 週間

5) 試験

塩水噴霧試験	5% NaCl 水溶液	35℃
	168 時間	

b) 焼付型エポキシ樹脂

1) 樹脂

エビコート 1007 (酢酸セロソルブ／キシレン = 1/1 に溶解。NV50%)
シエル化学製

スーパーベッカシミン P-196-M (NV62%)
大日本インキ化学工業製

2) 防錆顔料

イ. サンプル a

ロ. リン酸亜鉛（比較用防錆顔料）

ハ. ジンクロメート ZPC（比較用防錆顔料）

ニ. メタホウ酸バリウム（比較用防錆顔料）

ホ. モリブデン酸亜鉛（比較用防錆顔料）

3) 塗料配合

防錆顔料	7.0
酸化チタン	7.0
タルク SS	31.0
エピコート 1007 (NV50%)	40.0 (20.0)
スーパーベッカミン P-196M (NV62%)	8.1 (5.0)
混合溶剤 *	12.5

合 計 105.6

* 酢酸セロソルブ/キシレン/MEK =

1/1/1 (重量比)

P/B = 1.8 防錆顔料濃度 10 % (塗料中)

4) 塗装

塗装法	バーコーター塗装
膜 厚	30 μ m
被塗板	脱脂処理軟鋼板
乾燥条件	焼付 200℃ - 10分

5) 試験

塩水噴霧試験	5 % NaCl 水溶液 35℃ 192時間
--------	---------------------------

6) 結果

防 錆 顔 料	サ ビ	フ ク レ
サンプル a	◎	◎
リン酸亜鉛	○	×
ジンククロメート ZPC	○	◎
メタホウ酸バリウム	△	×
モリブデン酸亜鉛	△	×

良 ◎ > ○ > △ > × 不良

発明の効果

以上の試験結果に見られるように、本発明の防錆顔料組成物は、すぐれた防錆性を示すものである。したがって、本防錆顔料を塗料展色材に配合することにより、塗膜寿命の延命、ひいてはメンテナンス期間の長期化が計られる。

特許出願人 帝国化工株式会社

代 理 人 弁理士 赤 岡 迪 夫

手 続 補 正 書

補 正 の 内 容

特許庁長官 殿

昭和 63 年 9 月 13 日

1. 事件の表示

昭和 62 年特許願第 268420 号

2. 発明の名称

防錆顔料組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 帝 国 化 工 株 式 会 社

4. 代理人

住 所 大阪市東区淡路町 2 丁目 40 番地 4
弘栄ビル 電話 (06) 222-0547

氏 名 (6036) 弁理士 赤 岡 迪 夫

5. 補正命令の日付

自 発

6. 補正による増加する発明の数 なし

7. 補正の対象

発明の詳細な説明

8. 補正の内容

別紙のとおり

1. 発明の詳細な説明の第 8 頁第 3 行目「塩化亜鉛」を「酸化亜鉛」に訂正する。
2. 同第 9 頁第 11 行目「P/V = 1.8 防錆顔料濃度 1 % (塗料中)」を「P/B = 1.8 防錆顔料濃度 10 % (塗膜中)」に訂正する。
3. 同第 11 頁第 11 行目「(塗料中)」を「(塗膜中)」に訂正する。

DERWENT-ACC-NO: 1989-169359**DERWENT-WEEK:** 198923*COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD*

TITLE: Rust-proof pigment compsn.
comprising aluminium phosphate or
poly:phosphate surface treated
with steric acid salt and alkali
earth metal cpd., and zinc cpd.

INVENTOR: OKUDA M**PATENT-ASSIGNEE:** TEIKOKU KAKO CO LTD[TKAK]**PRIORITY-DATA:** 1987JP-268420 (October 23, 1987)**PATENT-FAMILY:**

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 01110567 A	April 27, 1989	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL- DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 01110567A	N/A	1987JP- 268420	October 23, 1987

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CIPP	C09C1/40 20060101

CIPS C09D5/08 20060101
CIPS C09D5/14 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 01110567 A

BASIC-ABSTRACT:

The compsn. comprises aluminium phosphate or polyphosphate surface treated with metal soap of stearic acid and alkali earth metal cpd. opt. and zinc.

The compsn. contains both aluminium phosphate and polyphosphate at opt. ratio and aluminium stearate as the metal soap and zinc oxide as the zinc cpd.

USE/ADVANTAGE - Useful in oil paints and shows good rust proofing with hygienic safety, due to absence of toxic cpds. as chromium cpd.

In an example a mixt. of 1000 pts.wt. aluminium phosphate and 30 pts.wt. aluminium stearate was pulverised with a jet mill to sample (A). 7.0 pts. wt. the mixt. of 10 pts. wt. pts. (A) and 5 pts. wt. zinc oxide, 7.0 pts. wt. titanium oxide, 31.0 pts.wt. Talc SS (RTM; talc), 40.0 pts.wt. Epicote 1007 (RTM; epoxy resin), 8.1 pts.wt. Superpeckamine (RTM; hardener) and 12.5 pts.wt. solvent (cellosolve acetate:xylene:mek= 1:1:1 in wt.) were blended to paint. The coated surface of the paint on a steel plate showed no stain nor blister on salt spray test for 192 hrs.

TITLE-TERMS: RUST PROOF PIGMENT COMPOSITION
COMPRISE ALUMINIUM PHOSPHATE POLY
SURFACE TREAT STERIC ACID SALT
ALKALI EARTH METAL COMPOUND ZINC

DERWENT-CLASS: A82 E12 E32 E33 G01 G02 M14

CPI-CODES: A12-B04; E05-B; E05-L03C; E10-
C04L2; E31-K05C; E31-K06; E34;
E35-C; G01-A; G01-A02; G01-A10;
G02-A05E; M14-C; M14-K;

CHEMICAL-CODES: Chemical Indexing M3 *01*
Fragmentation Code A212 A220 A313
A430 A970 C710 J0 J011 J1 J171
M225 M231 M262 M281 M320 M411
M510 M520 M530 M540 M620 M630
M782 Q332 Q333 Q462 Q465 R022
Markush Compounds 8923C4001
Registry Numbers 129798 131652
131663 63 7 80 9

Chemical Indexing M3 *02*
Fragmentation Code A100 A200 A940
B105 B114 B115 B701 B711 B712
B713 B720 B803 B815 B831 C101
C106 C108 C316 C530 C540 C550
C730 C801 C802 C803 C804 C805
C807 M411 M782 Q332 Q333 Q462
Q465 R022 Markush Compounds
8923C4002 Registry Numbers 129798
131652 131663 63 7 80 9

Chemical Indexing M3 *03*
Fragmentation Code A313 A940 B115
B701 B702 B713 B720 B815 B831
B832 B833 C108 C802 C803 C804
C805 C807 M411 M782 Q332 Q333

Q462 Q465 R022 Markush Compounds
 8923C4003 Registry Numbers 129798
 131652 131663 63 7 80 9

Chemical Indexing M3 *04*
 Fragmentation Code A430 A940 C108
 C550 C730 C801 C802 C803 C804
 C805 C807 M411 M782 Q332 Q333
 Q462 Q465 R022 Specific Compounds
 R01520 Registry Numbers 129798
 131652 131663 63 7 80 866 9

Chemical Indexing M3 *05*
 Fragmentation Code A100 A200 A940
 C017 C100 C730 C801 C803 C804
 C805 C806 C807 M411 M782 Q332
 Q333 Q462 Q465 R022 Markush
 Compounds 8923C4002 Registry
 Numbers 129798 131652 131663 63 7
 80 9

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY- ; 0122U ; 0437U ;
NUMBERS: 1432U ; 1520U ;
 1541U ; 1797U ; 1966U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0036 0072 0205 0224 0231 1282
 2020 2209 2218 2294 2318 2321
 2507 2675 2728 2795 3000 3003
 3293

Multipunch Codes: 04- 07& 09& 11& 13- 15- 226 229
 231 273 305 306 308 310 316 332
 341 364 365 398 44& 47& 473 477
 52& 525 62- 656 681 721

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 1989-075047